

## A „T” érték lángfotometriás meghatározása Mehlich-módszerrel nyert talajoldatokból

DZUBAY MIKLÓS

*Délalföldi Mezőgazdasági Kísérleti Intézet, Szeged*

Ismeretes, hogy a kicserélhető kationok meghatározása — és ezzel kapcsolatban a „T” érték megállapítása — a talajtan több évtizedes problémája. A tapasztalat azt mutatja, hogy ezeknek az értékeknek a pontos meghatározása rendkívül nehéz, ha oldható vagy bomlékony anyagok vannak jelen. A tudomány mai állása szerint ezt nem is tekinthetjük megvalósítható feladatnak, mert a természetes környezetéből kiragadott és különböző vegyszerekkel kezelt talaj már nem az eredeti termőföld. Ezenkívül a megoldást még az is nehezíti, hogy a különböző eljárásokkal nyert eredmények nem egyeznek, mert az alkalmazott módszer más és más helyre helyezi a kioldható és kicserélhető kationok közötti határvonalat. Azonban, ha a talajok vizsgálatát ugyanazzal a módszerrel végezzük, — jöllehet, minden eljárásnak megvannak a saját hibái — a nyert eredmények egymással összehasonlíthatók és belőlük a talaj fejlődésére és növénytermesztési adottságaira következtethetünk.

A talajok Mehlich [10] eljárásával történő kicserélhető kation meghatározása a laboratóriumi gyakorlatban igen elterjedt. Ismeretes ugyan, hogy főleg mész- és szulfát-tartalmú talajoknál a módszer hibája számottevő, mégis a német módszerkönyv [8] az eljárást alkalmasnak nyilvánítja, amit hazai viszonylatban Klimcs-Szmik [7]. vizsgálatai is alátámasztanak. Az eljárás hiányosságára Hanna és Reed [5] még a megjelenés évében rámutattak, Kiek [6] pedig dolgozatában megállapítja, hogy a kicserélhető Ca-ion mennyisége függ a talajban jelenlévő  $\text{CaCO}_3$  részecskék nagyságától, a kicserélés időtartamától és a pH-tól.

Antipov-Karatajev [1] szerint a talajok szikességi fokának gyors meghatározásához legalább két jellemző érték ismerete szükséges: a kicserélhető Na mennyiségének megállapítása és a talaj adszorpciós kapacitásának — a „T” értéknek — ismerete.

Az eddigi gyakorlat szerint sorozatvizsgálatok esetében a kicserélhető Na-t egyszerűen és gyorsan lángfotométerrel, a „T” értéket, ill. a Ba-t viszont térfogatosan [2] vagy súly szerint [8] határozták meg.

Újabban a kicserélt Ba mennyiségét Ca vagy Mg jelenlétében, Schroed [14] szerint, Beckman-lángfotométerrel az infra-vörös sávban 8730 Å-nél, vagy zöldben 4870, ill. 4930 Å-nél erősítő közbeiktatásával vizsgálják.

A hazai szakirodalomból, az előző módszereken kívül, ismeretes Patkai [12] kation kicserélő képességet meghatározó eljárása is. A szerző ennél az eljárásnál szintén a Mehlich-módszert alkalmazza, azonban a „T” értéket nem a szűredék Ba-, hanem Ca tartalmának lángfotometriálásával határozza meg. A talajmintán átszivárgott  $\text{CaCl}_2$ -oldat Ca-töménysége ugyanis annyival esik kevesebbre a kilúgozáshoz használt eredeti Ca-oldat töménységéhez képest, mint amennyi Ca-ion a talajra adszorbeált Ba-ionok kiszorítására fogyott.

## Kísérleti rész

Az idézett szakirodalom [14] megemlíti, hogy mind ez ideig sikertelenek voltak azok a kísérletek, melyekkel a Ba-t egyszerű lángfotométerben, üveg-, ill. interferenciaszűrőkkel, fényelemes vagy alkáli-fotocellák segítségével, igyekeztek meghatározni. A továbbiakban közölt eljárás ennek a kérdésnek a megoldását szolgálja.

## 1. táblázat

A „T” értékek összehasonlítása lángfotometriás és súly szerinti elemzések alapján

(1) Talajminta		(2) Súly szerinti mérés alapján kapott Ba mg e. é. 2 g talajban	(3) Lángfotometriás mérés alapján kapott Ba mg e. é. 2 g talajban	(4) Súly szerinti mérésből számított „T”	(5) Lángfotometriás mérésből számított „T”	Δ%
száma	mélység cm-ben					
13/V	0—20	0,5999	0,6120	30,00	30,60	+2,0
	20—40	0,6773	0,7000	33,87	35,00	+3,4
	40—60	0,6844	0,6875	34,22	34,38	+0,4
	60—80	0,5960	0,6010	29,80	30,05	+0,8
	80—100	0,4997	0,5030	24,99	25,18	+0,7
	100—120	0,5131	0,5195	25,66	25,98	+1,2
	120—140	0,4957	0,4960	24,79	24,80	+0,1
	140—160	0,5131	0,5060	25,66	25,30	—1,4
	160—180	0,3860	0,3785	19,30	18,93	—1,9
	180—200	0,3299	0,3140	16,50	15,70	—4,8
	200—220	0,3134	0,3110	15,67	15,55	—0,8
	220—240	0,3220	0,3200	16,10	16,00	—0,6
	240—260	0,2391	0,2390	11,96	11,95	—0,1
	260—280	0,2108	0,2135	10,54	10,68	+1,3
	280—300	0,2699	0,2630	13,50	13,15	—2,6
	300—320	0,2849	0,2700	14,25	13,50	—5,3
	320—340	0,2904	0,2790	14,52	13,95	—4,0
	340—360	0,2722	0,2610	13,60	13,05	—4,2
	360—380	0,2787	0,2810	13,94	14,05	+0,9
	380—400	0,2265	0,2180	11,32	10,90	—3,8
	400—420	0,2597	0,2450	12,99	12,25	—5,7
	420—440	0,1831	0,1775	9,16	8,88	—3,1
	440—460	0,1152	0,1150	5,76	5,75	—0,2

A Lundegardh módszerével történő lángfotometráls eddig a Ba színképe nek elsősorban a 4554, 4900 és 5535,5 Å-nél megjelenő vonalait használta fel [9, 11]. Pungor és Hegedűs [13] újabban a 7500 és 8700 Å-nél mutatkozó sávrendszert alkalmazzák meghatározásaiknál. A következőkben ismertett módszerünket pedig a 7700 Å körül megjelenő Ba-molekulasávra dolgoztuk ki. Az említett hullámhossz nagy mennyiségű kalciumklorid (2,5%) jelenlétében is kitűnően felhasználható a Ba mennyiségi meghatározására. A magnézium jelenléte szintén fokozza az emissziót [3].

Az eljárás lényege, hogy a Mehlich módszerével kicserélt kationok után a Schachtschabel-csővekben visszamaradó Ba-talajt klorid mentességig desztillált vízzel mossuk, majd a Ba-t a módszerkönyvben [2] megadott töménységű és kémhatású  $\text{CaCl}_2$ —1 cseréljük ki. A szüredékben pedig a Ba-t közvetlenül a szokásos technikával lángfotométerben határozzuk meg.

A meghatározás a Zeiss-féle lángfotométer „K 77” jelű kálium-interferenciaszűrővel történik, teljesen nyitott blendeállás alkalmazásával.

A standardokat a lángfotometrázásban már bevált módszerrel a várható Ba koncentrációnak megfelelően készítjük el  $\text{CaCl}_2$  arányos részének a hozzáadásával (50 ml-t 100 ml oldathoz). Ilyenkor gyakorlatunk szerint az alkáliföldfémkarbonát képződésének a megakadályozása céljából mind a szüredékekhez (250 ml-es normál lombikokba), mind pedig a standardokhoz (100 ml-es normál lombikokba) előzőleg annyi  $\text{HCl}$ -t adagolunk, hogy az oldatok kémhatása gyengén savanyú legyen.

2. táblázat

A kísérleti talajszelvény szikes alapvizsgálatai, kicserélhető Na-tartalma és a „T”-értékben kifejezett Na %-a

(1) Talajminta		pH $\text{H}_2\text{O}$	(2) Összes só %	(3) Lúgos- ság mint szóda %	$\text{CaCO}_3$ %	(4) Kötött- ségi szám	(5) Kicserél- hető Na mg e. é. 100 g talajban	„T”	(6) Na mg e. é. %
száma	mélység cm								
13/V*	0—20	7,9	0,08	0,01	1,0	54	1,2	30,0	4,0
	20—40	7,7	0,07	—	—	65	2,1	33,9	6,2
	40—60	8,0	0,09	—	—	67	3,0	34,2	8,8
	60—80	8,3	0,11	0,01	1,0	70	4,2	29,8	14,1
	80—100	8,3	0,14	0,04	3,4	72	5,1	25,0	20,4
	100—120	8,4	0,17	0,05	3,3	75	6,0	25,7	23,3
	120—140	8,4	0,16	0,04	4,4	69	6,4	24,8	25,8
	140—160	8,6	0,13	0,05	9,7	64	4,9	25,7	19,0
	160—180	8,6	0,08	0,04	8,0	60	3,6	19,3	18,6
	180—200	8,6	0,05	0,05	5,3	58	2,8	16,5	17,0
	200—220	8,7	0,05	0,04	3,4	50	2,7	15,7	17,2
	220—240	8,7	0,04	0,04	2,8	48	2,4	16,1	14,9
	240—260	8,5	0,03	0,03	4,3	47	1,5	12,0	12,5
	260—280	8,3	0,02	0,01	2,2	42	0,9	10,5	8,6
	280—300	8,3	0,03	0,01	1,4	42	0,9	13,5	6,7
	300—320	8,4	0,04	0,01	2,0	42	1,0	14,3	7,0
	320—340	8,3	0,04	0,01	1,6	42	1,1	14,5	7,6
	340—360	8,4	0,02	0,01	1,0	42	1,2	13,6	8,8
	360—380	8,5	< 0,02	0,04	1,4	41	1,5	13,9	10,8
	380—400	8,6	< 0,02	0,04	2,0	39	1,7	11,3	15,0
	400—420	8,7	0,02	0,04	2,6	38	2,0	13,0	15,4
	420—440	8,7	< 0,02	0,04	3,0	37	1,9	9,2	20,7
	440—460	8,6	< 0,02	0,05	2,1	35	1,5	5,8	25,8

\* Bolygatott minta

Módszerünket egy kelemenzugyi talajszelvény vizsgálati adatain mutatjuk be. Lángfotometriás méréseink eredményét ugyanabból az oldatból kapott súlyszerinti meghatározásokkal hasonlítottuk össze. A kapott adatokat az 1. táblázatban tüntettük fel. Ennek eredményei alapján a lángfotometriás mérések középértékének közepes hibája 0,59%, az egyes mérések közepes hibája pedig 2,83% volt. Az eredmények jóknak minősíthetők, mert a készüléknél megengedett 3%-os hibahatáron belül vannak.

A 2. táblázatban a kísérleti talajszelvény szikes alapvizsgálatait és a „T” értékben kifejezett kicserélhető Na %-át tüntettük fel.

A helyszíni és laboratóriumi vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a kísérleti szelvény szerkezettel rendelkező, szikes, ill. szolonyec talaj. A múltban végzett vizsgálatok pedig azt mutatják, hogy az 1955-ben párhuzamosan feltárt kísérleti talajszelvény felhalmozódási szintjében — 80—160 cm-ig — a vízben oldható sók között a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  uralkodik. Ugyanitt számottevő  $\text{Na}$ -hoz kötött  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  és  $\text{CO}_3^{2-}$  volt jelen (4).

Ezek alapján a kísérleti szelvény Szabolcs [15] genetikus osztályozása szerint közepes sztyeppesedő karbonátos, szulfátklorid tartalmú, réti szolonyec talajnak minősíthető.

A 2. táblázatban bemutatott szelvény 0—20 cm közötti mintája kissé boltygatott, mert a kísérleti szelvény egy altalajvíz megfigyelő kút mellől származik. A kút építése közben pedig kis mennyiségű meszes sárgaföld keveredhetett az eredeti feltalajhoz.

### Az eredményekből levonható következtetések

A módszer jelentősége két pont köré csoportosítható:

1. Az általunk felfedezett Ba meghatározási lehetőség [3] alkalmazása a mezőgazdasági kutatásban.

2. Sorozat vizsgálatok esetében gyors és pontos módszer kidolgozása a talajok „T” értékének meghatározására.

Természetesen a módszer mindazokkal a hibákkal terhelt, mint a Mehlich-féle kationkicserélési eljárás — hiszen annak alapján történt a kidolgozás is. De ez nem az új módszer hibája, hanem a Mehlich-féle eljárás alapvető hiányossága. Tulajdonképpen az új eljárás az említett módszer egyik szakaszának — a talajok adszorpciós kapacitásának — sorozat vizsgálatokra történő alkalmazása, ill. meggyorsítása. Ezáltal a talajtípus vagy a talajjavulás mértékének elbírálása sokkal kevesebb időt vesz igénybe, mint azelőtt. Így ugyanannyi idő és munkaerő esetén is lényegesen több talajmintát lehet megvizsgálni.

### Összefoglalás

A dolgozatban közölt újabb „T” értékmeghatározás — a Mehlich-féle kationkicserélési eljárás alapján — az eddigiekhez viszonyítva, sorozat vizsgálatok esetében, lényegesen rövidebb idő alatt lehetővé teszi a talajok adszorpciós kapacitásának meghatározását. A „T” értéket, a Mehlich-féle eljárásnál kapott Ba-talaj  $\text{CaCl}_2$ -dal történt kicserélése után közvetlenül a szüredékből lángfotométerben határozzuk meg.

A fotometráshoz a 7700 Å-nél megjelenő Ba-molekulasávot használjuk fel. Szűrőként a Zeiss gyár által szállított „K 77” jelzésű, kálium-interferenciaszűrőt használjuk.

*Érkezett: 1959. szeptember 10.*

### Irodalom

- [1] Antipov-Karataev, I. N. & Mamajeva, L. K.: O dosztupnih laboratornih metodah opredelenija szoloncevatoszti pocsv. Poesvovedenie. **8.** 61. 1955.
- [2] Balleneger, R.: Talajvizsgálati módszerkönyv. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1953.
- [3] Dzubay, M.: Kis mennyiségű bárium lángfotometriás meghatározása. Magyar Kémiai Folyóirat. **64.** 483. 1958.



- [4] *Dzubay, M.* : Öntözés folytán előálló elszikesedés lehetőségének tanulmányozása a Tiszántúlon. DMKI Talajjavítási Osztály 1956. évi beszámolója. (Kézirat.)
- [5] *Hanna, N. I. & Reed, I. P.* : A Comparison of Ammonium Acetate and buffered Barium Chloride Methods for Determining Cation Exchange Properties of Limed Soils. Soil Sci. **66**. 447. 1948.
- [6] *Kick, H.* : Bemerkungen zur T- und S-Wert-Bestimmung nach Mehlich in Böden mit höheren Gehalten an  $\text{CaCO}_3$ . Z. PflErnähr. Düng. **75**. 67. 1956.
- [7] *Klimes-Szmik, A.* : Szódás, szikes talajok adszorpciós komplexusának vizsgálata. Agrokémia és Talajtan. **1**. 157. 1951—52.
- [8] *Knickmann, E.* : Methodenbuch Bd. I. Die Untersuchung von Böden. Neumann Verlag, Berlin. 1955.
- [9] *Lundegårdh, H.* : Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Gustav Fischer. Jena. 1929.
- [10] *Mehlich, A.* : Determination of Cation- and Anion-exchange Properties of Soils Soil Sci. **66**. 429. 1948.
- [11] *Mitchell, R. L.* : The Spectrographic Analysis of Soils, Plant and related Materials. Commonwealth Bureau of Soil Sci. Harpenden. 1948.
- [12] *Pataki, B.* : Adszorpciós vizsgálatok lángfotométeren. Agrokémia és Talajtan. **1**. 461. 1951—52.
- [13] *Pungor, E. & Hegedüs, A.* : Kiegészítő vizsgálatok a kalcium, stroncium és bárium egymás mellett történő lángfotometriás mikromeghatározásához. Magyar Kémiai Folyóirat. **61**. 308. 1956.
- [14] *Schroeder, D.* : Die flammenphotometrische Bestimmung des Bariums bei der Ermittlung der Umtauschkapazität des Bodens nach Mehlich. Z. PflErnähr. Düng. **73**. 86. 1956.
- [15] *Szabolcs, J. & Jassó, F.* : A magyar szikes talajok osztályozása. Agrokémia és Talajtan. **8**. 281. 1959.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ «Т» ПЛАМЕННЫМ ФОТОМЕТРОМ В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ ПО МЕЛИХУ

М. Дзубай

Сельско-хозяйственный Опытный Институт, Сегед (Венгрия)

### Резюме

Автор усовершенствовал метод определения бария по Лундегарду. Он доказал, что имеется возможность для количественного определения бария в полосе около 7 700 ангстрем, даже в присутствии больших количеств ионов кальция. Автор применил этот метод для определения бария в почвенных вытяжках.

Определения проводились при помощи пламенного фотометра марки Цейсс с интерференционным фильтром К—77. Известно, что в вышеуказанной полосе имеются две линии, характерные для калия (7669 и 7699 ангстрем). Наличие этих линий мешает определению. При определении величины «Т» почв методом Мелиха не возникает подобного затруднения, т. к. все адсорбционно-связанные катионы (Ca, Mg, K, Na, H и т. д.) были замещены барием.

*Краткое описание нового метода:* После замещения всех катионов барием по методу Мелиха, почва, насыщенная барием, промывается дистиллированной водой в трубках Шахтшабеля до исчезновения хлорида. Адсорбционный освященный барий вытесняется раствором  $\text{CaCl}_2$ , концентрация и pH которого указаны в работе Мелиха (10). Барий определяется в фильтрате в присутствии кальция при помощи пламенного фотометра. Так как эмиссия повышается присутствием кальция (3), необходимо создать в стандартных растворах ту же самую концентрацию кальция.

Результаты, полученные новым методом приведены в первой таблице. Опыты проводили со средне-остепняющимся карбонатным сульфато-хлоридным луговым солонцом. Данные, характеризующие почву, приведены в таблице № 2. Средняя ошибка средних величин, полученных при помощи пламенного фотометра (данные табл. № 1), составляет 0,59%. Средняя ошибка отдельных измерений 2,83%.

Поскольку точность определений пламенного фотометра составляет 3%, полученные данные можно считать достоверными.

Табл. 1. Сравнение величин «Т» пламенно-фотометрического и гравиметрического метода. (1) Номер образца и глубина в см. (2) Количество бария в м-экв. на 2 гр. почвы, методом гравиметрии. (3) Количество бария в м-экв. на 2 гр почвы методом пламенного фотометра. (4) Величина «Т» методом гравиметрии. (5) Величина «Т» методом пламенного фотометра.

Табл. 2. Данные анализа засоленной почвы, содержание обменного натрия и количество натрия в % от величины «Т». (1) Номер образца и глубина в см. (2) Общее количество солей на основе электропроводности. (3) Щелочность от бикарбонатов в %, определена титрованием. (4) Число связности по Арань. (5) Обменный Na в мг/экв на 100 гр почвы. (6) Na в м/экв, %. \* Образец с примесью небольшого количества карбонатной подпочвы.

## Flammenphotometrische Bestimmung des „T”-Wertes aus Mehlich-Bodenlösungen

M. DZUBAY

Landwirtschaftliches Versuchsinstitut, Szeged (Ungarn)

### Zusammenfassung

Die Barium-Bestimmung mit der Lundegardh-Methode wurde vom Verfasser auf ein bisher nicht angewandtes Molekulenband ausgearbeitet. Das Bereich von 7700 Å kann für die Bestimmung des Bariums auch im Beisein größerer Kalziummengen sehr gut verwendet werden. Diese Eigenschaft wurde zur Bestimmung des Ba-Gehaltes von Bodenlösungen genutzt.

Die Messungen wurden mit Zeiss-schem Nebelkammer-Flammenphotometer und dem zur Kalium-Bestimmung gebräuchlichen „K 77” Interferenz-Filter durchgeführt. Bekanntlicherweise liegen auch die beiden, für Kalium charakteristischen Streifen (7669 und 7699) innerhalb dieses Bereiches, was sich demzufolge störend auswirkt. Bei der Bestimmung des „T”-Wertes der Böden mit der Mehlich-Methode tritt diese Schwierigkeit aber überhaupt nicht auf, da die Barium-Substitution sämtlicher adsorptiv gebundener Kationen (Ca, Mg, K, Na, H usw.) hier schon vorangehend erfolgt.

*Kurze Beschreibung des neuen Verfahrens:* nach dem Austausch der Kationen mit der Mehlich-Methode wird der im Schachtschabel-Kolben zurückgebliebene Ba-Boden mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen. Das verbleibende adsorptivgebundene Barium wird hernach mit  $\text{CaCl}_2$  [Konzentration und Reaktion wie früher ausführlich beschrieben (10)] ausgetauscht. Aus dem Filtrat wird das Ba, im Beisein von Ca in Flammenphotometer bestimmt. Da die Emission durch Ca erhöht wird (3), wird auch zu den Standarden eine proportionelle Menge der zum Austausch verwendeten Lösung hinzugesetzt.

Die mit dem neuen Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Die Untersuchungen wurden an einem mittelmäßig versteppten sulphat-chloridhaltigen Karbonat-Wiesensolonetzboden durchgeführt. Die diesbezüglichen Angaben sind in Tabelle 2 enthalten. Für die aus den Daten der Tabelle 1 berechneten Mittelwerte der flammenphotometrischen Messungen ergab sich ein mittlerer Fehler von 0,59%, für die einzelnen Messwerte 2,83%.

Die erhaltenen Ergebnisse können als zufriedenstellend angesprochen werden, das ihr Fehler innerhalb der bei Flammenphotometer tragbaren 3%-igen Fehlergrenze liegt.

*Tabelle 1.* Vergleich der aus flammenphotometrischer und gravimetrischer Analyse erhaltenen „T”-Werte. (1) Nummer der Bodenprobe und Tiefe in cm. (2) Mit gravimetrischer Messung erhaltenes Ba mg-Äquivalent je 2 g Boden. (3) Mit flammenphotometrischer Messung erhaltenes Ba mg-Äquivalent je 2 g Boden. (4) Mit gravimetrischer Messung errechnete „T”-Werte. (5) Mit flammenphotometrischer Messung errechnete „T”-Werte.

*Tabelle 2.* Grunddaten der „Szik”-Prüfung, des austauschbaren Na-Gehaltes und des in „T”-Wert ausgedrücktem Na-%-es bei dem geprüften Profil. (1) Nummer der Bodenprobe und Tiefe in cm. (2) Gesamtsalz-Prozent auf Grund der Leitfähigkeit. (3) Alkalität, in Soda-Prozent ausgedrückt und mit Titrierung bestimmt. (4) Arany-sche Bindigkeitsziffer. (5) Austauschbares Na mg-Äquivalent je 100 g Boden. (6) Na mg-Äquivalent in %. \* Fehlerhafte Probe, zu der eine geringe Menge des kalkhaltigen Unterbodens beigemischt war.